

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. März 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/020822 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08L 23/20**, 23/22
- (74) **Anwalt: POHL, Michael**; Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/09608**
- (81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
28. August 2002 (28.08.2002)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:  
101 42 285.7 29. August 2001 (29.08.2001) **DE**
- (84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGE, Arno** [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE). **HÜFFER, Stefan** [DE/DE]; Bauernwiesenstrasse 21, 67063 Ludwigshafen (DE). **LANG, Gabriele** [DE/DE]; Eichendorffstr. 41, 68167 Mannheim (DE). **MACH, Helmut** [DE/DE]; Kaiserstrasse 43, 69115 Heidelberg (DE). **RATH, Hans, Peter** [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE). **SCHAUSS, Eckard** [DE/DE]; Kirchenstrasse 1, 67259 Heuchelheim (DE).
- Veröffentlicht:**  
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title:** POLYMER COMPOSITION CONTAINING AT LEAST ONE MIDDLE MOLECULAR WEIGHT REACTIVE POLY-ISOBUTENE

(54) **Bezeichnung:** POLYMERZUSAMMENSETZUNG, ENTHALTEND WENIGSTENS EIN MITTELMOLEKULARES RE-AKTIVES POLYISOBUTEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a polymer composition containing at component that contains at least one polyisobutene based on one middle molecular weight polyisobutene and at least another polymer different therefrom.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Polyisobuten-haltige-Komponente auf Basis eines mittelmolekularen reaktiven polyisobutens und wenigstens einem weiteren, davon verschiedenen Polymer.

WO 03/020822 A2

Polymerzusammensetzung, enthaltend wenigstens ein mittelmolekulares reaktives Polyisobuten

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente auf Basis eines mittelmolekularen reaktiven Polyisobutens und wenigstens ein weiteres, davon verschiedenes Polymer.

Organische Polymere (Kunststoffe) können nach sehr unterschiedlichen Kriterien charakterisiert werden. Eine wichtige Polymerklasse sind Thermoplaste. Thermoplaste sind lineare Polymere, die durch Polyaddition (z. B. Polystyrol) oder Polykondensation (z. B. Polycarbonate und Polyarylate aus Bisphenolen) hergestellt werden. Sie liegen amorph ("glasartig") oder kristallin und/oder in Mischformen vor. Oberhalb der Glasübergangstemperatur (amorphe Polymere) oder der Schmelztemperatur werden diese Polymere fließfähig und können durch Extrusion oder Spritzgießen verarbeitet werden. Eine weitere wichtige Polymerklasse sind Polymere mit gummielastischen Eigenschaften (Elastomere), d. h. niedrig vernetzte Polymere mit Glasübergangstemperaturen von in der Regel höchstens 0 °C. Die für Elastomere charakteristische Vernetzung kann irreversibel über kovalente chemische Bindungen oder reversibel über rein physikalische Phänomene erfolgen. Irreversibel vernetzte Elastomere sind von überaus großer technischer und wirtschaftlicher Bedeutung. Sie werden u. a. durch Vernetzung (Vulkanisierung) von natürlichen und synthetischen Kautschuken hergestellt. Ein Großteil davon dient der Produktion von Gummiartikeln. Zu den reversibel vernetzten Elastomeren zählen beispielsweise Blockcopolymere aus Styrolmonomeren und Dienen, wobei über Letztere eine physikalische Vernetzung erfolgt. Diese verleiht den Polymeren spezielle Verarbeitungseigenschaften, wie z. B. Thermoplastizität. Elastomere mit thermoplastischen Eigenschaften (thermoplastische Elastomere, Elastoplaste, Thermoplaste) sind eine weitere wichtige Polymerklasse, die in der Regel eine Kombination der Gebrauchseigenschaften von Elastomeren und den Verarbeitungseigenschaften von Thermoplasten aufweisen. Auch thermoplastische Elastomere haben weite Verbreitung gefunden und dienen beispielsweise zur Herstellung von Dichtungen, Federungssystemen, Schläuchen etc. Eine besonders wichtige Gruppe der

## 2

thermoplastischen Elastomere sind die Polystyrole, die zur Modifizierung der Eigenschaften, beispielsweise zur Verbesserung der Schlagzähigkeit, in Form von Copolymeren oder Blends eingesetzt werden können.

5

Schwierigkeiten bereitet oft die Bereitstellung von Produkten auf Polymerbasis mit einem komplexen Eigenschaftsprofil. Es besteht ein großer Bedarf an Polymeren, die hohe Bruch- und Abriebfestigkeit sowie gute Haftung an Grenzflächen und einfache Verarbeitung mit hoher (Form)beständigkeit verbinden. Je nach Anwendung der Polymere wird dabei insbesondere ein bestimmtes Grenzflächenverhalten verlangt. Dabei versteht man unter Grenzflächen (Phasengrenzflächen) im Allgemeinen Flächen, die zwei nicht mischbare Phasen voneinander trennen (Gas-flüssig, Gas-fest, flüssig-fest, flüssig-flüssig, fest-fest). Dazu zählen z. B. Anwendungen, bei denen Kleb-, Haft- oder Dichtwirkung, Flexibilität, Kratz- oder Bruchfestigkeit etc. in Kombination beispielsweise mit thermoplastischem Verhalten gefordert wird. Zu den Marktprodukten mit hohen Anforderungen an das Eigenschaftsprofil der darin eingesetzten Polymere zählen beispielsweise Haftmittel, Haftvermittler, Dichtungsmassen (Dichtstoffe), Klebstoffe, technische Gummiprodukte, Präpolymere zur Vulkanisation, technische Kunststoffe zur Herstellung von Gehäusen, Griffen, Werkzeugen oder anderen technischen Hilfsmitteln.

25

Es ist bekannt, zur Erzielung bestimmter Produkteigenschaften Polymerzusammensetzungen einzusetzen, die zwei oder mehrere Polymere aufweisen. Ein bei solchen Zusammensetzungen häufig beobachtetes Problem ist eine Unverträglichkeit der zur Erzielung bestimmter Eigenschaften gemeinsam formulierten Polymere. Diese kann sich beispielsweise durch teilweises Entmischen und sogenanntes "Ausschwitzen" einer Komponente äußern. Es besteht ein ständiger Bedarf an Polymerzusammensetzungen, die einerseits die gewünschten Eigenschaften aufweisen und andererseits ausreichend stabil gegen Entmischungsphänomene sind.

Die WO-A-01/10969 beschreibt die Verwendung von linearen oder sternförmigen Blockcopolymeren, die wenigstens einen Polymerblock aufweisen, der im Wesentlichen aus Isobuten-Einheiten aufgebaut ist und wenigstens zwei Polymerblöcke aufweisen, die im Wesentlichen aus Einheiten aufgebaut sind, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als elastisches Dichtungsmaterial.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, eine Polymerzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die gute mechanische Eigenschaften und/oder gute Grenzflächeneigenschaften auf-

## 3

weist, einfach verarbeitbar ist, und gegenüber einer Entmischung stabil ist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch eine Polymerzu-  
5 sammensetzung, enthaltend:

a) wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente, die ausgewählt ist unter mittelmolekularem, reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 5000  
10 bis 80000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von wenigstens 50 Mol-%, Derivaten dieses mittelmolekularen, reaktiven Polyisobutens und Mischungen davon,

b) wenigstens ein von a) verschiedenes Polymer.  
15

Unter einer Polymerzusammensetzung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Zusammensetzung verstanden, wobei es sich um eine reine Mischung im Sinne einer Ausrüstung der Komponente b) durch eine Komponente a) (compound), eine Zusammensetzung, in der  
20 die Komponenten über rein physikalische Phänomene miteinander in Wechselwirkung treten oder um eine Zusammensetzung, in der die Komponenten kovalente Bindungen ausbilden, handeln kann. Die Ausbildung kovalenter Bindungen kann dabei sowohl zwischen den Verbindungen nur einer Komponente a) oder b) als auch zwischen einer  
25 Verbindung der Komponente a) und einer Verbindung der Komponente b) erfolgen. Dies kann beispielsweise der Fall sein, wenn die Komponente a) ein reaktives Polyisobuten enthält, welches definitionsgemäß endständige Doppelbindungen aufweist. Dabei kann es beispielsweise zu einer Reaktion zwischen den Doppelbindungen des  
30 Polyisobutens oder auch zu einer zumindest teilweisen Pfropfung auf eine weitere Polyisobutenkette oder die Komponente b) kommen. Es sind jedoch auch andere Mechanismen vorstellbar. So kann ganz allgemein durch geeignete Wahl der Bedingungen (Temperatur, elektromagnetische Strahlung, Katalysatorzusatz) eine Reaktion zwischen komplementären funktionellen Gruppen wenigstens einer Verbindung der Komponente a) und wenigstens einer Verbindung der  
35 Komponente b) induziert werden. Geeignete Verbindungen der Komponenten a) und b), geeignete komplementäre funktionelle Gruppen und Reaktionsbedingungen werden im Folgenden beschrieben.

40 Bei der Komponente a) handelt es sich um eine Polyisobuten-haltige Komponente auf Basis mittelmolekularer, reaktiver Polyisobutene. "reaktive" Polyisobutene unterscheiden sich von den "niedrigreaktiven" Polyisobutenen durch den Gehalt an Doppelbindungen  
45 in der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Position. Vorzugsweise umfasst die Komponente a) wenigstens ein Polyisobuten mit einem Anteil an  $\alpha$ - und/oder  $\beta$ -ständigen Doppelbindungen von mindestens 50 Mol-%, besonders be-

vorzugt mindestens 60 Mol-% und speziell mindestens 80 Mol-% und/oder ein Derivat davon.

Die erfindungsgemäß eingesetzten mittelmolekularen Polyisobutene  
5 weisen ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von etwa 5000 bis 80000 Dalton, vorzugsweise 10000 bis 50000 Dalton und speziell 20000 bis 40000 Dalton auf. Sie unterscheiden sich darin von niedermolekularen Polyisobutenen mit Molekulargewichten von weniger als 5000 Dalton und hochmolekularen Polyisobutenen mit  
10 Molekulargewichten bis zu mehreren 100000 Dalton.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutene eine enge Molekulargewichtsverteilung auf. Bevorzugt liegt ihre Dispersizität ( $M_w/M_n$ ) in einem Bereich von 1,05 bis 4, wie bei-  
15 spielsweise 2 bis 3. Sie kann gewünschtenfalls aber auch höher liegen, wie z. B. größer als 5 oder sogar größer als 12.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutenen um im Wesentlichen homopolymere Polyisobutene.

20 Unter einem im Wesentlichen homopolymeren Polyisobuten wird im Rahmen dieser Erfindung ein Polyisobuten verstanden, das zu mehr als 90 Gew.-% aus Isobuteneinheiten besteht. Geeignete Comonomere sind  $C_3$ - $C_6$ -Alkene, bevorzugt n-Buten. Herstellung und Struktur der  
25 Oligo-/Polyisobutene sind dem Fachmann bekannt (z. B. Günther, Maenz, Stadermann in Ang. Makrom. Chem. 234, 71 (1996)).

Vorzugsweise werden Polyisobutene eingesetzt, welche gewünschtenfalls als Comonomer bis zu 10 % n-Buten eingebaut enthalten kön-  
30 nen. Derartige Polyisobutene werden z. B. aus butadienfreien  $C_4$ -Schnitten hergestellt, welche in der Regel produktionsbedingt neben Isobuten auch n-Buten enthalten. Besonders bevorzugt sind Isobuten-Homopolymere.

35 Besonders geeignete reaktive Polyisobutene sind z. B. die Oppanol®-Marken der BASF Aktiengesellschaft, wie z. B. B10-SFN, B12-SFN, B15-SFN (zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  = 18000, 25000, 32000 Dalton). Besonders bevorzugt sind Polyisobutene, die zu wenigstens 60 Mol-% mit Methylvinylidengruppen ( $-C(-CH_3)=CH_2$ )  
40 und/oder Dimethylvinylgruppen ( $-CH=C(CH_3)_2$ ) terminiert sind.

Geeignete mittelmolekulare, reaktive Polyisobutene und Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der EP-A-0 807 641 beschrieben, auf die in vollem Umfang Bezug genommen wird.

## 5

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen als Komponente a) wenigstens ein Polyisobutenderivat, das erhältlich ist durch Umsetzung wenigstens eines Teils der in einem mittelmolekularen, reaktiven Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen in einer ein- oder mehrstufigen Funktionalisierung, die ausgewählt ist unter:

- 10 i) Umsetzung mit einer Verbindung, die wenigstens eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe aufweist in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt einer mit Polyisobuten alkylierten Verbindung,
- 15 ii) Umsetzung mit einer Peroxiverbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise epoxidierten Polyisobutens,
- iii) Umsetzung mit einem Alken, das eine elektrophil substituierte Doppelbindung aufweist (Enophil), in einer En-Reaktion,
- 20 iv) Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise hydroformylierten Polyisobutens,
- 25 v) Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Thiogruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- vi) Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 30 vii) Umsetzung mit einem Halogen oder einem Halogenwasserstoff unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 35 viii) Umsetzung mit einem Boran und anschließende oxidative Spaltung unter Erhalt eines wenigstens teilweise hydroxylierten Polyisobutens, und
- 40 ix) Umsetzung mit  $\text{SO}_3$  oder einer zur Freisetzung von  $\text{SO}_3$  befähigten Verbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutens.

i) Alkylierung

45

## 6

Zur Derivatisierung kann ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten mit einer Verbindung, die wenigstens eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe aufweist, in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators umgesetzt werden. Geeignete aromatische und heteroaromatische Verbindungen, Katalysatoren und Reaktionsbedingungen dieser sogenannten Friedel-Crafts-Alkylierung sind beispielsweise in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 534-539 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

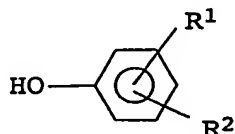
10

Vorzugsweise wird zur Alkylierung eine aktivierte aromatische Verbindung eingesetzt. Geeignete aromatische Verbindungen sind beispielsweise Alkoxyaromaten, Hydroxyaromaten oder aktivierte Heteroaromaten, wie Thiophene.

15

Die zur Alkylierung eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung ist vorzugsweise ausgewählt unter phenolischen Verbindungen mit 1, 2 oder 3 OH-Gruppen, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Substituenten aufweisen können. Bevorzugte weitere Substituenten sind C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen und insbesondere Methyl und Ethyl. Bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel,

25



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, OH oder CH<sub>3</sub> stehen. Besonders bevorzugt sind Phenol, die Kresol-Isomere, Katechol, Resorcinol, Pyrogallol, Fluoroglucinol und die Xylenol-Isomere. Insbesondere werden Phenol, o-Kresol und p-Kresol eingesetzt. Gewünschtenfalls können auch Gemische der zuvor genannten Verbindungen zur Alkylierung eingesetzt werden.

Der Katalysator ist vorzugsweise ausgewählt unter Lewis-sauren Alkylierungskatalysatoren, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sowohl einzelne Akzeptoratome als auch Akzeptor-Ligand-Komplexe, Moleküle, etc. verstanden werden, sofern diese insgesamt (nach außen) Lewis-saure (Elektronenakzeptor-)Eigenschaften aufweisen. Dazu zählen beispielsweise AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, BF<sub>3</sub>[O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, AlC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub> und SbF<sub>5</sub>. Diese Alkylierungskatalysatoren können gemeinsam mit einem Cokatalysator, beispielsweise einem Ether, eingesetzt werden. Geeignete Ether sind Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-)alkylether, wie Dimethylether, Diethylether, Di-n-propylether, sowie Tetrahydrofuran, Di-(C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-)cycloalkylether, wie Dicyclohexylether und Ether mit mindestens einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Anisol.

Wird zur Friedel-Crafts-Alkylierung ein Katalysator-Cokatalysator-Komplex eingesetzt, so liegt das Molmengenverhältnis von Katalysator zu Cokatalysator vorzugsweise in einem Bereich von 1:10 bis 10:1. Die Reaktion kann auch mit Protonensäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trifluormethansulfonsäure katalysiert werden. Organische Protonensäuren können auch in polymer gebundener Form vorliegen, beispielsweise als Ionenaustauscherharz.

Die Alkylierung kann lösungsmittelfrei oder in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise n-Alkane und deren Gemische und Alkylaromaten, wie Toluol, Ethylbenzol und Xylol sowie halogenierte Abkömmlinge davon.

Die Alkylierung wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen -10 °C und +100 °C durchgeführt. Die Reaktion wird üblicherweise bei Atmosphärendruck durchgeführt, kann aber auch bei höheren oder geringeren Drücken durchgeführt werden.

Durch geeignete Wahl der Molmengenverhältnisse von aromatischer oder heteroaromatischer Verbindung zu Polyisobuten und des Katalysators kann der erzielte Anteil an alkylierten Produkten und deren Alkylierungsgrad eingestellt werden. Im Wesentlichen monoalkylierte Polyisobutenylphenole werden im Allgemeinen mit einem Überschuss an Phenol oder in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators erhalten, wenn zusätzlich ein Ether als Cokatalysator eingesetzt wird.

Zur weiteren Funktionalisierung kann man ein in Schritt i) erhaltenes Polyisobutenylphenol einer Umsetzung im Sinne einer Mannichreaktion mit wenigstens einem Aldehyd, beispielsweise Formaldehyd, und wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminfunktion aufweist, unterziehen, wobei man eine mit Polyisobuten alkylierte und zusätzlich wenigstens teilweise aminoalkylierte Verbindung erhält. Es können auch Reaktions- und/oder Kondensationsprodukte von Aldehyd und/oder Amin eingesetzt werden. Die Herstellung solcher Verbindungen sind in WO 01/25 293 und WO 01/25 294 beschrieben, auf die hiermit im vollen Umfang Bezug genommen wird.

#### 40 ii) Epoxidierung

Zur Funktionalisierung kann ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten mit wenigstens einer Peroxiverbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise epoxidierten Polyisobutens umgesetzt werden. Geeignete Verfahren zur Epoxidierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 826-829 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Vorzugs-



## 8

weise wird als Peroxiverbindung wenigstens eine Persäure, wie m-Chlorperbenzoesäure, Perameisensäure, Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, Perbenzoesäure und 3,5-Dinitroperbenzoesäure eingesetzt. Die Herstellung der Persäuren kann in situ aus den entsprechenden Säuren und  $H_2O_2$  gegebenenfalls in Gegenwart von Mineralsäuren erfolgen. Weitere geeignete Epoxidierungsreagenzien sind beispielsweise alkalisches Wasserstoffperoxid, molekularer Sauerstoff und Alkylperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid. Geeignete Lösungsmittel für die Epoxidierung sind beispielsweise übliche, nicht polare Lösungsmittel. Besonders geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Hexan oder Heptan.

## iii) En-Reaktion

Zur Funktionalisierung kann ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten mit wenigstens einem Alken, das eine elektrophil-substituierte Doppelbindung aufweist, in einer En-Reaktion umgesetzt werden (siehe z. B. DE-A 4 319 672 oder H. Mach und P. Rath in "Lubrication Science II (1999), S. 175-185, worauf voll inhaltlich Bezug genommen wird). Bei der En-Reaktion wird ein als En bezeichnetes Alken mit einem Allyl-ständigen Wasserstoffatom mit einem elektrophilen Alken, dem sogenannten Enophil, in einer pericyclischen Reaktion, umfassend eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung, eine Doppelbindungsverschiebung und einen Wasserstofftransfer umgesetzt. Vorliegend reagiert das mittelmolekulare, reaktive Polyisobuten als En. Geeignete Enophile sind Verbindungen, wie sie auch als Dienophile in der Diels-Alder-Reaktion eingesetzt werden. Bevorzugt wird als Enophil Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Dabei resultieren wenigstens teilweise mit Bernsteinsäureanhydridgruppen (Succinanhydridgruppen) funktionalisierte Polyisobutene.

Die En-Reaktion kann gegebenenfalls in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Aluminiumchlorid und Ethylaluminiumchlorid.

Zur weiteren Funktionalisierung kann man beispielsweise ein mit Bernsteinsäureanhydridgruppen derivatisiertes Polyisobuten einer Folgereaktion unterziehen, die ausgewählt ist unter:

- a) Umsetzung mit wenigstens einem Amin unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen funktionalisierten Polyisobutens,

β) Umsetzung mit wenigstens einem Alkohol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinestergruppen funktionalisierten Polyisobutens, und

5 γ) Umsetzung mit wenigstens einem Thiol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinthioestergruppen funktionalisierten Polyisobutens.

iv) Hydroformylierung

10

Zur Funktionalisierung kann man ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten einer Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unterziehen, wobei ein wenigstens teilweise hydroformyliertes Polyisobuten erhalten

15 wird.

Geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung sind bekannt und umfassen vorzugsweise eine Verbindung oder einen Komplex eines Elements der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, wie Co, Rh, Ir, Ru, Pd oder Pt. Zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung werden vorzugsweise mit N- oder P-haltigen Liganden modifizierte Hydroformylierungskatalysatoren eingesetzt. Geeignete Salze dieser Metalle sind beispielsweise die Hydride, Halogenide, Nitrate, Sulfate, Oxide, Sulfide oder die Salze mit Alkyl- oder Arylcarbonsäuren oder Alkyl- oder Arylsulfonsäuren. Geeignete Komplexverbindungen weisen Liganden auf, die beispielsweise ausgewählt sind unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern,  $PF_3$ , Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel  $H_xM_y(CO)_zL_q$  gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für einen Liganden und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor hergestellt.

45

## 10

Eine andere bevorzugte Form ist die Verwendung eines Carbonylgenerators, bei dem vorgefertigtes Carbonyl z. B. an Aktivkohle adsorbiert wird und nur das desorbierte Carbonyl der Hydroformylierung zugeführt wird, nicht aber die Salzlösungen, aus denen das  
5 Carbonyl erzeugt wird.

Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc.

15 Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie  $K_2RuO_4$  oder  $KRuO_4$  oder  
20 Komplexverbindungen, wie z. B.  $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ . Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel  $PR_3$  ersetzt sind, wie  $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$ , verwendet werden.

25 Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltformiat, Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie  
30 der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten und weitere geeignete Verbindungen sind im Prinzip  
35 bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben.

Geeignete Aktivierungsmittel, die zur Hydroformylierung eingesetzt werden können, sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B.  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$ , und Lewis-Basen.

40 Die Zusammensetzung des eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 95:5, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Die  
45 Temperatur bei der Hydroformylierung liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 200 °C, bevorzugt etwa 50 bis 190 °C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reakti-

## 11

onsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 300 bar.

- 5 Die Carbonylzahl der erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 10000 Dalton Carbonylzahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Mo-
- 10 lekulargewicht  $M_n$  von 40000 Dalton weisen Carbonylzahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Carbonylzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.
- 15 Vorzugsweise wird der überwiegende Teil der in dem eingesetzten mittelmolekularen, reaktiven Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen durch die Hydroformylierung in Aldehyde überführt. Durch Einsatz geeigneter Hydroformylierungskatalysatoren und/oder eines Überschusses an Wasserstoff im eingesetzten Synthesegas kann der
- 20 überwiegende Teil der im Edukt enthaltenen, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen auch direkt in Alkohole umgewandelt werden. Dies kann auch in einer zweistufigen Funktionalisierung gemäß dem im Folgenden beschriebenen Reaktionsschritt B) erfolgen.
- 25 Die durch Hydroformylierung erhaltenen funktionalisierten Polyisobutene eignen sich vorteilhaft als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung durch Funktionalisierung wenigstens eines Teils der in ihnen enthaltenen Aldehydfunktionen.
- 30 A) Oxocarbonsäuren
- Zur weiteren Funktionalisierung kann man die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Carboxygruppen
- 35 funktionalisierten Polyisobutens umsetzen.

- Für die Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren können allgemein eine große Anzahl verschiedener Oxidationsmittel und -verfahren verwendet werden, die z. B. in J. March, Advanced Organic Chemis-
- 40 try, Verlag John Wiley & Sons, 4. Auflage, S. 701ff. (1992) beschrieben sind. Dazu zählen z. B. die Oxidation mit Permanganat, Chromat, Luftsauerstoff, etc. Die Oxidation mit Luft kann sowohl katalytisch in Gegenwart von Metallsalzen als auch in Abwesenheit von Katalysatoren erfolgen. Als Metalle werden bevorzugt solche
- 45 verwendet, die zu einem Wertigkeitswechsel befähigt sind, wie z. B. Cu, Fe, Co, Mn, etc. Die Reaktion gelingt in der Regel auch

## 12

in Abwesenheit eines Katalysators. Bei der Luftoxidation kann der Umsatz leicht über die Reaktionsdauer gesteuert werden.

Nach einer weiteren Ausführungsform wird als Oxidationsmittel  
5 eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung in Kombination mit einer Carbonsäure, wie z. B. Essigsäure, verwendet. Die Säurezahl der erhaltenen Polyisobutene mit Carboxylfunktion hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 10000 Dalton Säure-  
10 zahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 40000 Dalton weisen Säurezahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Säurezahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Ex-  
15 trapolation bestimmen.

## B) Oxoalkohole

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform können die in  
20 Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene einer Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Alkoholgruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.

25 Geeignete Hydrierungskatalysatoren sind im allgemeinen Übergangsmetalle wie z. B. Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, etc., oder deren Mischungen, die zur Erhöhung der Aktivität und Stabilität auf Trägern, wie z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselsäure, etc., aufgebracht werden können. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität können Fe, Co, und bevorzugt Ni auch in Form der  
30 Raney-Katalysatoren als Metallschwamm mit einer sehr großen Oberfläche verwendet werden.

Die Hydrierung der Oxo-Aldehyde aus Stufe iv) erfolgt in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck. Bevorzugt liegt die Reaktionstemperatur bei etwa 80 bis 150 °C und der Druck bei etwa 50 bis 350 bar.

40 Die Alkoholzahl der erhaltenen Polyisobutene mit Hydroxygruppen hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 10000 Dalton Alkoholzahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 40000 Dalton weisen Alkoholzahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Al-  
45

## 13

kohlzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.

## C) Aminsynthese

5

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform werden die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene zur weiteren Funktionalisierung einer Umsetzung mit Wasserstoff und Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin in Gegenwart eines Aminierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Amingruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen.

Geeignete Aminierungskatalysatoren sind die zuvor in Stufe B) beschriebenen Hydrierungskatalysatoren, bevorzugt Kupfer, Cobalt oder Nickel, die in Form der Raney-Metalle oder auf einem Träger eingesetzt werden können. Weiter eignen sich auch Platinkatalysatoren.

Bei der Aminierung mit Ammoniak werden aminierte Polyisobutene mit primären Aminofunktionen erhalten. Zur Aminierung geeignete primäre und sekundäre Amine sind Verbindungen der allgemeinen Formeln  $R-NH_2$  und  $RR'NH$ , worin R und R' beispielsweise für  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl,  $C_7-C_{20}$ -Arylalkyl,  $C_7-C_{20}$ -Alkylaryl oder Cycloalkyl stehen.

Die Aminzahl der erhaltenen Polyisobutene mit Aminofunktion hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 10000 Dalton Aminzahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 40000 Dalton weisen Aminzahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Aminzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.

## v) Addition von Schwefelwasserstoff und Thiolen

Zur Funktionalisierung kann ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten einer Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol, wie Alkyl- oder Arylthiole, Hydroxymercaptane, Aminomercaptane, Thiocarbonsäuren oder Silanthiole, unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Thiogruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden. Geeignete Hydro-Alkylthio-Additionen sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 766-767 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Die Umsetzung kann in der Regel so-

wohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von Initiatoren sowie in Anwesenheit von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition von Schwefelwasserstoff werden mit Thiolgruppen funktionalisierte Polyisobutene erhalten. Bei der Umsetzung mit Thiolen in Abwesenheit von Initiatoren werden in der Regel die Markovnikov-Additionsprodukte an die Doppelbindung erhalten. Geeignete Initiatoren der Hydro-Alkylthio-Addition sind beispielsweise Protonen- und Lewis-Säuren, wie konzentrierte Schwefelsäure oder  $\text{AlCl}_3$ . Geeignete Initiatoren sind weiterhin solche, die zur Ausbildung von freien Radikalen befähigt sind. Bei der Hydro-Alkylthio-Addition in Gegenwart dieser Initiatoren werden in der Regel die Anti-Markovnikov-Additionsprodukte erhalten. Die Reaktion kann weiterhin in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 400 bis 10 nm, bevorzugt 200 bis 300 nm, erfolgen.

#### vi) Silylierung

Zur Funktionalisierung kann ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten einer Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.

Geeignete Hydrosilylierungskatalysatoren sind z. B. Übergangsmetallkatalysatoren, wobei das Übergangsmetall vorzugsweise ausgewählt ist unter Pt, Pd, Rh, Ru und Ir. Zu den geeigneten Platin-katalysatoren zählt beispielsweise Platin in feinverteilter Form ("Platinmohr"), Platinchlorid und Platinkomplexe wie Hexachloroplatinsäure. Geeignete Rhodiumkatalysatoren sind beispielsweise  $(\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3)$  und  $\text{RhCl}_3$ . Geeignet sind weiterhin  $\text{RuCl}_3$  und  $\text{IrCl}_3$ . Geeignete Katalysatoren sind weiterhin Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{TiCl}_4$  sowie Peroxide. Dabei kann es von Vorteil sein, Kombinationen oder Gemische der zuvor genannten Katalysatoren einzusetzen.

Geeignete Silane sind z. B. halogenierte Silane, wie Trichlorsilan, Methyl-dichlorsilan, Dimethylchlorsilan und Trimethylsiloxydichlorsilan; Alkoxysilane, wie Trimethoxysilan, Trimethoxysilan, Methyl-dimethoxysilan, Phenyl-dimethoxysilan, 1,3,3,5,5,7,7-Heptamethyl-1,1-dimethoxytetrasiloxan sowie Acyloxysilane.

Die Reaktionstemperatur bei der Silylierung liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0 bis 120 °C, besonders bevorzugt 40 bis 100 °C. Die Reaktion wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt, kann jedoch auch bei erhöhten Drücken, wie z. B. im Bereich von

## 15

etwa 1,5 bis 20 bar, oder verringerten Drücken, wie z. B. 200 bis 600 mbar, erfolgen.

Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels erfolgen. Als Lösungsmittel bevorzugt sind beispielsweise Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform.

vii) Addition von Halogenwasserstoff oder Halogen

- 10 Zur Funktionalisierung kann ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten einer Umsetzung mit Halogenwasserstoff oder einem Halogen unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden. Geeignete Reaktionsbedingungen der Hydro-Halo-Addition werden in J. March, 15 Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 758-759 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Halogenwasserstoff eignen sich prinzipiell HF, HCl, HBr und HI. Die Addition von HI, HBr und HF kann in der Regel bei Raumtemperatur erfolgen, wohingegen zur Addition von HCl in der 20 Regel erhöhte Temperaturen eingesetzt werden.

Die Addition von Halogenwasserstoffen kann prinzipiell in Abwesenheit oder in Anwesenheit von Initiatoren oder von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition in Abwesenheit 25 von Initiatoren, speziell von Peroxiden, werden in der Regel die Markovnikov-Additionsprodukte erhalten. Unter Zusatz von Peroxiden führt die Addition von HBr in der Regel zu Anti-Markovnikov-Produkten.

- 30 Die Halogenierung von Doppelbindungen wird in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 812-814 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Cl, Br und I können die freien Halogene eingesetzt werden. Zum Erhalt von gemischt-halogenierten Verbindungen ist 35 der Einsatz von Interhalogen-Verbindungen bekannt. Zur Addition von Fluor werden in der Regel Fluor-haltige Verbindungen, wie  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{XeF}_2$  und Mischungen von  $\text{PbO}_2$  und  $\text{SF}_4$  eingesetzt. Brom addiert in der Regel bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten an Doppelbindungen. Zur Addition von Chlor können neben dem freien Halogen 40 auch Chlor-haltige Reagenzien, wie  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$  etc. eingesetzt werden.

Wird zur Halogenierung Chlor oder Brom in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung eingesetzt, so erhält man im Wesentlichen 45 die Produkte der radikalischen Substitution an der Polymerkette



## 16

und nicht oder nur in untergeordnetem Maß Additionsprodukte an die endständige Doppelbindung.

## viii) Hydroborierung

5

Zur Funktionalisierung kann man ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten einer Umsetzung mit einem (gegebenenfalls in situ erzeugten) Boran unterziehen, wobei ein wenigstens teilweise hydroxyliertes Polyisobuten erhalten wird. Geeignete Verfahren zur

- 10 Hydroborierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 783-789 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Geeignete Hydroborierungsreagenzien sind beispielsweise Diboran, das in der Regel in situ durch Umsetzung von Natriumborhydrid mit  $\text{BF}_3$ -Etherat erzeugt wird, Diis-
- 15 mylboran (Bis-[3-methylbut-2-yl]boran), 1,1,2-Trimethylpropylboran, 9-Borbornylboran, Diisocampheylboran, die durch Hydroborierung der entsprechenden Alkene mit Diboran erhältlich sind, Chlorboran-Dimethylsulfid, Alkyldichlorborane oder  $\text{H}_3\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

20

Üblicherweise führt man die Hydroborierung in einem Lösungsmittel durch. Geeignete Lösungsmittel für die Hydroborierung sind beispielsweise acyclische Ether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Triethylen-

25 glykoldimethylether, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan sowie Kohlenwasserstoffe wie Hexan oder Toluol oder Gemische davon. Die Reaktionstemperatur wird in der Regel von der Reaktivität des Hydroborierungsmittels bestimmt und liegt normalerweise zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise im Bereich von 0 °C bis 60 °C.

30

Üblicherweise setzt man das Hydroborierungsmittel im Überschuss bezogen auf das Alken ein. Das Boratom addiert sich vorzugsweise an das weniger substituierte und somit sterisch weniger gehin-

35 derte Kohlenstoffatom.

Üblicherweise werden die gebildeten Alkylborane nicht isoliert, sondern durch nachfolgende Umsetzung direkt in die Wertprodukte überführt. Eine sehr bedeutsame Umsetzung der Alkylborane ist die

40 Reaktion mit alkalischen Wasserstoffperoxid unter Erhalt eines Alkohols, der vorzugsweise formal der anti-Markovnikov-Hydratisierung des Alkens entspricht. Des Weiteren können die erhaltenen Alkylborane einer Umsetzung mit Brom in Gegenwart von Hydroxid-Ionen unter Erhalt des Bromids unterzogen werden.

45

## ix) Sulfonierung

## 17

Zur Funktionalisierung kann man ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten auch sulfonieren. Geeignete Verfahren zur Sulfonierung sind dem Fachmann bekannt und werden beispielsweise von Storey und Lee (J. Polym. Sci. A, 29, 317-325 (1991)), Kennedy und  
5 Storey (ACS Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc. 46, 182 (1982)), von Bagrodia, Wilkes, Kennedy (J. Appl. Polym. Sci. 30, 2179-93 (1985)) und in der WO 01/70830 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

- 10 Geeignete Sulfonierungsmittel sind z. B.  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3$ -Addukte, wie Pyridin- $\text{SO}_3$  oder Dioxan- $\text{SO}_3$ , oder Verbindungen, wie Acetylsulfat, welche  $\text{SO}_3$  freisetzen können. Das Acetylsulfat kann dabei auch in situ aus Schwefelsäure und Acetanhydrid hergestellt werden.
- 15 Je nach gewünschtem Sulfonierungsgrad kann das Sulfonierungsreagenz im Über- oder Unterschuss eingesetzt werden, z. B. im Bereich von 1:0,7 bis 1:4 (Mol Olefin:Mol Reagenz). Bevorzugt ist ein Bereich von 1:0,9 bis 1:2,5.
- 20 Die Reaktionstemperatur liegt bei  $-30$  bis  $150^\circ\text{C}$ , bevorzugt bei  $0$  bis  $100^\circ\text{C}$ . Die Reaktion wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt, jedoch kann ein höherer (z. B. 1, 5 oder 20 bar) oder niedriger Druck (z. B. 200 oder 600 mbar) vorteilhaft sein.
- 25 Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder bevorzugt in einem unter Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel, z. B. in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Hexan oder Heptan sowie Kohlenwasserstoffgemischen durchgeführt werden.
- 30 Die bei der Sulfonierung erhaltenen, wenigstens teilweise mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutene können durch Umsetzung mit einer Base zumindest teilweise in Salze überführt werden. Geeignete Basen sind beispielsweise Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetalle sowie deren Oxide, Hydroxide, Carbonate und Hy-  
35 drogencarbonate, z. B. Li, Na, K, Ca, Mg, Al,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , NaOH, KOH, CaO und MgO. Ebenso kann  $\text{NH}_3$  z. B. als Lösung in Wasser oder können organische Amine zur Salzherstellung eingesetzt werden.
- 40 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyisobutenderivats durch Umsetzung wenigstens eines Teils der in einer mittelmolekularen, reaktiven Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen in einer ein- oder mehrstufigen Funktionalisierung, die ausgewählt ist unter den zuvor beschriebenen Reakti-  
45 onsschritten i) bis ix).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die durch ein solches Verfahren erhältlichen Polyisobutenderivate.

Die erfindungsgemäß eingesetzten mittelmolekularen, reaktiven Polyisobutene sowie ihre zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Derivate eignen sich in vorteilhafter Weise zur Herstellung von Polymerzusammensetzungen mit guten Grenzflächeneigenschaften und/oder dauerhaft guten mechanischen Eigenschaften. So weisen sie enthaltende Polymerzusammensetzungen, beispielsweise eine sehr gute Kleb- oder Dichtwirkung, Haftung und/oder Flexibilität auf. Sie eignen sich weiterhin in vorteilhafter Weise zur Verbesserung der Abriebfeste und/oder Kratzfestigkeit von Polymeroberflächen. Des Weiteren sind mittelmolekulare, reaktive Polyisobutene und ihre Derivate gut verträglich mit einer großen Anzahl von Polymeren. Dies kann sowohl aus einer Befähigung zu einer physikalischen Wechselwirkung mit diesen Polymeren als auch aus einer Befähigung zur Ausbildung von kovalenten Bindungen herrühren. Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen somit eine nur sehr geringe Neigung zu Entmischungsphänomenen, was sich beispielsweise bei aus dem Stand der Technik bekannten Polymerzusammensetzungen in einem Ausschwitzen einer der Komponenten äußert.

Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform ist die Komponente b) ausgewählt unter Elastomeren mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von höchstens 0 °C, bevorzugt höchstens -10 °C.

Vorzugsweise ist das Elastomer ausgewählt unter Acrylatkautschuken (ACM), chlorsulfoniertem Polyethylen (A-CSM), Copolymeren von Alkylacrylaten mit Ethylen (AEM), Polyester-Urethanen (AU), bromierten Butylkautschuken (BIIR), Polybutadien (BR), chlorierten Butylkautschuken (CIIR), chloriertem Polyethylen (CM), Epichlorhydrin (CO), Polychloropren (CR), sulfuriertem Polyethylen (CSM), Ethylenoxid-Epichlorhydrin-Copolymeren (ECO), Ethylen-Acrylnitril-Copolymeren (ENM), epoxidierten Naturkautschuken (ENR), Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren (EPDM), Ethylen-Propylen-Copolymeren (EPM), Polyether-Urethanen (EU), Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVM), Fluorkautschuken (FKM), Fluorsilicon-Kautschuken (FVMQ), Propylenoxid-Allylglycidylether-Copolymeren (GPO), Isobuten-Isopren-Copolymeren (IIR), Isoprenkautschuken (IR), Nitrilkautschuken (NBR), Naturkautschuk (NR), Thioplasten (OT), Styrol-Butadien-Kautschuken (SBR), Carboxygruppen-haltigen Acrylnitril-Butadien-Kautschuken (XNBR), Carboxygruppen-haltigen Styrol-Butadien-Kautschuken und Mischungen davon.

## 19

Bevorzugt umfasst die Komponente b) der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung wenigstens eine Elastomer, das wenigstens eine aromatische und/oder heteroaromatische Gruppe aufweist. Bevorzugt enthalten diese Elastomere Styrol und/oder ein Styrolderivat in einpolymerisierter Form. Besonders bevorzugt umfasst die Komponente b) ein Styrol/Butadien-Elastomer. Diese enthalten das Butadien vorzugsweise in 1,4-Verknüpfung, wobei jedoch auch Anteile von 1,2-Verknüpfung enthalten sein können. Bevorzugt sind Styrol/Butadien-Elastomere, die einen Styrolanteil im Bereich von 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere, enthalten. Styrol/Butadien-Elastomere haben als Synthesekautschuk weite Verbreitung gefunden und dienen beispielsweise der Verwendung in Schuhsohlen, Förderbändern und weiteren technischen Artikeln. Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen, enthaltend wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente a) und wenigstens ein Styrol/Butadien-Elastomer b) zeichnen sich durch eine hohe Abriebfestigkeit und gute Verträglichkeit der Komponenten aus.

20 Eine zweite bevorzugte Ausführungsform sind Polymerzusammensetzungen, enthaltend:

- 25 a) wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente auf Basis eines mittelmolekularen, reaktiven Polyisobutens, die wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe umfasst, die zur Reaktion mit einer komplementären funktionellen Gruppe einer Verbindung der Komponente b) befähigt ist,
- 30 b) wenigstens eine von a) verschiedene Polymerkomponente, die wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe umfasst, die zur Reaktion mit einer komplementären funktionellen Gruppe einer Verbindung der Komponente a) befähigt ist,
- 35 c) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die ausgewählt ist unter Photoinitiatoren, Verbindungen, die befähigt sind, thermisch Radikale zu bilden und Katalysatoren, und
- 40 d) üblichen Additiven.

Als "komplementäre funktionelle Gruppen" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Paar von funktionellen Gruppen verstanden, die unter Ausbildung einer kovalenten Bindung miteinander 45 reagieren können. "Komplementäre Verbindungen" sind Paare von Verbindungen, die zueinander komplementäre funktionelle Gruppen

## 20

aufweisen. Die Komponente b) ist dabei nicht auf Verbindungen mit elastomeren Eigenschaften beschränkt.

Bevorzugte komplementäre funktionelle Gruppen der Verbindungen der Komponenten a) und b) sind ausgewählt unter den komplementären funktionellen Gruppen der nachfolgenden Übersicht.

Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen

	Komponente a)	Komponente b)
10	endständige Doppelbindung	aromatische Gruppe heteroaromatische Gruppe -SH, -SiR <sub>2</sub> H, Enophil
15	Epoxy	-OH -COOH, -SH, -NHR, -NR <sub>2</sub>
	Carbonsäureanhydrid	-OH, -SH -NH <sub>2</sub>
20	-OH	-NCO, -CR <sub>2</sub> Hal Epoxy Carbonsäureanhydrid, -COOH
	-COOH	Epoxy -SH, -OH
25	-NH <sub>2</sub>	Carbonsäureanhydrid, -COOH, -CH <sub>2</sub> Hal
	-SH	-COOH, -SH
30	-Si(OR) <sub>3</sub>	-Si(OR <sub>3</sub> ), -OH, -NH <sub>2</sub>

Hal = Chlor, Brom

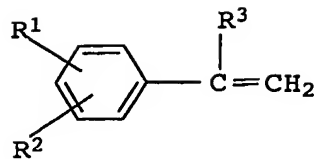
R = Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl.

35 Bevorzugt umfasst die Komponente a) wenigstens ein mittelmolekulares, reaktives Polyisobuten mit endständigen Doppelbindungen und die Komponente b) wenigstens eine aromatische und/oder heteroaromatische Gruppe. Die Ausbildung kovalenter Bindungen erfolgt dann vorzugsweise in Gegenwart eines für die Friedel-Crafts-Alkylierung geeigneten Katalysators, und unter Reaktionsbedingungen, wie sie zuvor in Schritt i) beschrieben wurden.

45 Vorzugsweise ist die Komponente b) ausgewählt unter Polymeren, die

I) wenigstens eine Styrolverbindung der Formel

21



5

worin

- 10  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, Hydroxy, Alkoxy oder Halogen stehen,  $R^3$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl steht, und

- 15 II) gegebenenfalls wenigstens ein von I) verschiedenes, damit copolymerisierbares Monomer mit mindestens einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung,

einpolymerisiert enthalten.

- 20 Die Styrolverbindung ist vorzugsweise ausgewählt unter Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol und den isomeren Vinyltoluolen.

- Vorzugsweise sind die Monomere II) ausgewählt unter Estern  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit  
 25  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkanolen, Estern von Vinylalkohol oder Allylalkohol mit  $C_1$ - $C_{30}$ -Monocarbonsäuren, Vinylethern, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden,  $C_2$ - $C_8$ -Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen, N-Vinylamiden, N-Vinyllactamen, primären Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, Vinyl- und Allyl-substituierten heteroaromatischen Verbindungen,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Nitrilen und Mischungen davon.

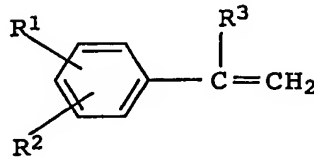
- Bevorzugte Monomere II) sind beispielsweise Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinylstearat, Vinyllaurat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren, Chloropren, Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Dodecylvinylether, Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, 2- und 4-Vinylpyridin, -allylpyridin, N-Vinylimidazol, Acrylnitril, Methacrylnitril und Mischungen davon.

- 45 Bevorzugt ist die Komponente b), ausgewählt unter Polymeren, die

## 22

- I) 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten I) bis III), wenigstens einer Styrolverbindung der Formel

5



10 worin

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl stehen

- 15 II) 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten I) bis III), wenigstens einer Verbindung, die ausgewählt ist unter Dienen mit konjugierten Doppelbindungen, Acrylnitril, Methacrylnitril und Mischungen davon und

- 20 III) 0 bis 40 Gew.-% wenigstens eines von I) und II) verschiedenen, damit copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

einpolymerisiert enthalten.

25

- Die Herstellung der Polymere b) erfolgt beispielsweise durch radikalische Polymerisation nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Dazu zählt die radikalische Polymerisation in Masse, Emulsion, Suspension und in Lösung, vorzugsweise die Emulsions- und Lösungspolymerisation. Die Polymerisationstemperatur beträgt in der Regel 30 bis 120 °C, bevorzugt 40 bis 100 °C. Das Polymerisationsmedium für die Lösungspolymerisation kann sowohl nur aus einem organischen Lösungsmittel als auch aus Mischungen aus Wasser und mindestens einem wassermischbaren, organischen Lösungsmittel bestehen. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind z. B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Ketone, wie Aceton und Methyl ethylketonen, Tetrahydrofuran etc. Die Lösungspolymerisation kann sowohl als Batchprozess als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Monomerenzu-
- 30 lauf, Stufen- und Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist im Allgemeinen das Zulaufverfahren, bei dem man gegebenenfalls einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über einen oder auch
- 40 mehrere, räumlich getrennte Zuläufe, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Auf-
- 45

## 23

rechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zu-  
führt.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation werden übli-  
5 che Peroxo- oder Azoverbindungen eingesetzt. Dazu zählen z. B.  
Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethyl-  
hexanoat, Di-tert.-butylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butyl-  
peroxy)hexan, aliphatische oder cycloaliphatische Azoverbindun-  
gen, z. B. 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbu-  
10 tyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-Azo-  
bis(1-cyclohexanarbonitril), 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril,  
4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) und deren Alkalimetall- und Am-  
moniumsalze, z. B. das Natriumsalz, Dimethyl-2,2'-azobisisobuty-  
rat, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan], 2,2'-Azobis(2-ami-  
15 dinopropan) und die Säureadditionssalze der beiden zuletzt ge-  
nannten Verbindungen, z. B. die Dihydrochloride.

Ferner kommen als Initiatoren Wasserstoffperoxid, Hydroperoxide  
in Kombination mit Reduktionsmitteln und Persalze in Frage. Ge-  
20 eignete Hydroperoxide sind beispielsweise t-Butylhydroperoxid,  
t-Amylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid und Pinanhydroperoxid je-  
weils in Kombination mit beispielsweise einem Salz der Hydroxy-  
methansulfinsäure, einem Eisen (II)-Salz oder Ascorbinsäure. Ge-  
eignete Persalze sind insbesondere Alkalimetallperoxidisulfate.

25 Die verwendete Initiatormenge, bezogen auf die Monomere, liegt im  
Allgemeinen in einem Bereich von etwa 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen  
auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere.

30 Zur Erzielung des gewünschten Molekulargewichts kann der Einsatz  
eines Reglers angebracht sein. Als Regler eignen sich beispiels-  
weise Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd,  
n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumfor-  
miat, Hydroxylammoniumsulfat und Hydroxylammoniumphosphat. Wei-  
35 terhin können Regler eingesetzt werden, die Schwefel in organisch  
gebundener Form enthalten, wie Di-n-butylsulfid, Di-n-octylsul-  
fid, Diphenylsulfid etc., oder Regler, die Schwefel in Form von  
SH-Gruppen enthalten, wie n-Butylmercaptan, n-Hexylmercaptan oder  
n-Dodecylmercaptan. Geeignet sind auch wasserlösliche, schwefel-  
40 haltige Polymerisationsregler, wie beispielsweise Hydrogensulfite  
und Disulfite. Weiterhin eignen sich als Regler Allylverbindun-  
gen, wie Allylalkohol oder Allylbromid, Benzylverbindungen, wie  
Benzylchlorid oder Alkylhalogenide, wie Chloroform oder Te-  
trachlormethan.

45



Gewünschtenfalls setzt man der Polymerlösung im Anschluss an die Polymerisationsreaktion einen oder mehrere Polymerisationsinitiatoren zu und erhitzt die Polymerlösung, z. B. auf die Polymerisationstemperatur oder auf Temperaturen oberhalb der Polymerisationstemperatur, um die Polymerisation zu vervollständigen. Geeignet sind die oben angegebenen Azoinitiatoren, aber auch alle anderen üblichen, für eine radikalische Polymerisation in wässriger Lösung geeignete Initiatoren, beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxoester und Wasserstoffperoxid. Hierdurch wird die Polymerisationsreaktion zu einem höheren Umsatz, wie z. B. von 99,9 %, geführt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung wie zuvor beschrieben, bei dem man wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente a) und wenigstens ein davon verschiedenes Polymer b) innig miteinander in Kontakt bringt.

Vorzugsweise umfasst die Komponente a) wenigstens ein Polyisobutenderivat und die Komponente b) wenigstens ein Polymer, die jeweils wenigstens eine zur Reaktion miteinander befähigte komplementäre funktionelle Gruppe aufweisen, und wobei das Inkontaktbringen unter Bedingungen erfolgt, unter denen zumindest ein Teil der funktionellen Gruppen reagiert.

Bezüglich der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen, beispielsweise durch Compoundierung mit oder ohne Lösungsmittel, Coextrusion oder Kneten wird auf Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6. Ausgabe, 2000 Electronic Edition, Kapitel "Polymer Blends" verwiesen, worauf hiermit im vollen Umfang Bezug genommen wird.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

### Beispiele

#### 1. Umsetzung eines Polyisobutens mit einem Styrol/Butadien-Copolymer nach Friedel-Crafts

15 g eines Polyisobutens mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 32000, einer Dispersizität PD von 2,0, einem  $\alpha$ -Olefin Gehalt von 60 % und einem  $\beta$ -Olefin Gehalt von 33 % werden in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst. 100 g eines Copolymers aus Butadien und Styrol (Krylene 1500® von der Bayer AG) werden in 650 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst. Die Lösungen werden in einem 2 l-Vierhalskolben gemischt. Es wird eine Probe entnommen und anschließend zu dem verbleibenden Ansatz

## 25

2,21 g  $\text{BF}_3$ -Phenolkomplex bei Raumtemperatur zugegeben. Der Ansatz wird 8 h im Temperaturbereich von 20 bis 30 °C gehalten und dann unter kräftigem Rühren in 3 l Isopropanol eingetragen, wobei das Polymer als grauweiße, gummielastische Masse ausfällt. Es wird  
5 über Nacht im Trockenschrank bei 70 °C, 200 mbar getrocknet: 102 g = 87 % Ausbeute. Die Probe wird analog aufgearbeitet.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Probe zeigt zwei Vinylidenprotonensignale ( $\delta = 4,7$  und  $4,8$  ppm), welche im Produkt verschwunden sind. Nach 6  
10 Wochen Lagerzeit schwitzt Polyisobuten aus der Probe aus (klebrige Oberfläche), während das Produkt unverändert ist.

## 2. Umsetzung eines Polyisobutens mit Phenol nach Friedel-Crafts

15 100 g (5,6 mmol) eines Polyisobutens ( $M_n = 18000$ , PD = 2,1,  $\alpha$ -Olefingehalt 65 %,  $\beta$ -Olefingehalt 30 %) werden in 500 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst. 2,4 g Phenol (25 mmol) werden in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst. Die Lösungen werden im 1 l-Vierhalskolben gemischt. Es werden 2,56 g  
20 (10 mmol)  $\text{BF}_3$ -Phenolkomplex bei Raumtemperatur zugegeben. Der Ansatz wird 8 h bei Raumtemperatur gerührt, dann unter kräftigem Rühren in 2 l Methanol eingetragen, wobei das Polymer als helle, zähe, elastische Masse ausfällt. Diese wird abgetrennt und über Nacht im Trockenschrank bei 70 °C, 200 mbar getrocknet: 95 g (= 94,5 % Ausbeute) 4-Polyisobutenylphenol.

25

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Probe in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt folgende Signale: 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 1,9H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5 ppm (Singulett 660H), 1,05 ppm (Singulett 1950H).

30

## 3. Umsetzung eines Polyisobutens mit Maleinsäureanhydrid (En-Reaktion)

382 g (15 mmol) eines Polyisobutens ( $M_n = 25000$ , PD = 2,0,  $\alpha$ -Olefingehalt 69 %,  $\beta$ -Olefingehalt 25 %) werden in einem 500 ml-Vierhalskolben mit aufgesetztem Luftkühler (30 cm) vorgelegt. Unter Stickstoff wird auf 170 °C aufgeheizt, dann wird 30 min. auf 5 mbar evakuiert. 2,6 g Maleinsäureanhydrid werden zugegeben und 130 min. bei 215 °C unter leichtem Stickstoffstrom gerührt. Dann  
40 werden weitere 2 g Maleinsäureanhydrid zugesetzt und weitere 110 min. bei 225 °C gerührt. Überschüssiges Maleinsäureanhydrid wird bei 180 °C 3 mbar am Rotationsverdampfer entfernt. Der Ansatz wird in Hexan gelöst, druckfiltriert und wieder am Rotationsverdampfer eingeengt (bis 180 °C 3 mbar). Es resultieren 360 g einer  
45 zähen, elastischen Masse aus Polyisobutenylsuccinsäureanhydrid; Ausbeute 94 %.

## 26

Das Infrarotspektrum der Probe zeigt die CO-Schwingungen ( $V_{CO}$ ) bei 1860 und 1779  $\text{cm}^{-1}$ . Die Verseifungszahl (VZ) betrug 3,5.

## 4. Sulfonierung eines Polyisobutens

5

250 g (0,01 mol) eines Polyisobutens mit einer mittleren Molmasse von  $M_n = 25000$  Dalton und einer Polydispersizität  $M_w/M_n = 2,0$  und einem  $\alpha$ -Olefingehalt von 69 % werden in 1 l n-Hexan gelöst. Bei 20 bis 25 °C werden 2 g (0,02 mol) Acetanhydrid zugegeben und anschließend 1,5 g (0,015 mol) Schwefelsäure. Man lässt über Nacht ausreagieren und bricht die Reaktion mit 200 ml Methanol ab. Die Methanolphase wird abgetrennt und es wird noch 3-mal mit 200 ml Methanol gewaschen. Die Hexanphase wird am Rotationsverdampfer bei 140 °C/5 mbar eingeengt. Es werden 248 g einer hellen, harzartigen, elastischen Masse erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ , 16 Scans bei 500 MHz):

5,4 ppm (Singulett, 0,9 H); 5,3 ppm (Singulett, 1,1 H); 3,8 ppm (Singulett, 1 H); 2,2 ppm (Singulett, 0,9 H); 1,5 ppm (Singulett, 890 H); 1,05 ppm (Singulett, 2680 H)

## 5. Umsetzung mit Thiolen

250 g (0,01 mol) eines Polyisobutens mit einer mittleren Molmasse von  $M_n = 25000$  Dalton und einer Polydispersizität  $M_w/M_n = 2,0$  und einem  $\alpha$ -Olefingehalt von 69 % werden in 500 ml n-Hexan gelöst, dann werden 2 g (0,018 mol) Thiophenol zugesetzt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 1,3 g  $\text{BF}_3$ -Phenolkomplex gestartet. Man lässt über Nacht ausreagieren (insgesamt 18 h) und bricht die Reaktion mit 200 ml Methanol ab. Die Methanolphase wird abgetrennt und es wird noch 3-mal mit 200 ml Methanol gewaschen. Die Hexanphase wird am Rotationsverdampfer bei 140 °C/5 mbar eingeengt. Es werden 245 g einer hellen, harzartigen, elastischen Masse erhalten: Polyisobutenyl, Phenylsulfan.

35

$^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 16 Scans bei 500 MHz):

7,5 ppm (Dublett mit Feinaufspaltung, 2 H); 7,3 ppm (überlagerte Triplets, 3 H); 1,5 ppm (Singulett, 880 H); 1,05 ppm (Singulett, 2700 H)

40

## 6. Epoxid des Polyisobutens

Im 2 l-Vierhalskolben wird die Lösung von 500 g (0,02 mol) eines Polyisobutens mit einer mittleren Molmasse von  $M_n = 25000$  Dalton und einer Polydispersizität  $M_w/M_n = 2,0$  und einem  $\alpha$ -Olefingehalt von 69 % in 600 ml Toluol vorgelegt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 0,9 g (20 mmol) Ameisensäure. Es wird auf 80 °C erwärmt

und 1,4 g (20 mmol)  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zugetropft. Es wird 45 min. bei 90 °C gerührt. Die wässrige Phase wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur abgetrennt. Anschließend wird 0,5 g (10 mmol) Ameisensäure zur organischen Lösung gegeben, erneut auf 80 °C erhitzt und  
5 0,7 g (10 mmol)  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zugetropft. Nach 1 h bei 90 °C wird die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase mit 100 ml gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, 100 ml Wasser und 100 ml gesättigte  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Lösung gewaschen. Die organische Phase wird bei  
100 °C/5 mbar am Rotationsverdampfer eingeengt. 496 g Polyisobutenepoxid als helle, weichharzartige Masse.

$^1\text{H}$ -NMR (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 16 Scans bei 500 MHz):

2,6 ppm (Dublett mit Feinaufspaltung, 0,7 H); 2,55 ppm (Dublett mit Feinaufspaltung, 0,7 H); 1,85 ppm (Singulett, 3X0,3 H);  
15 1,8 ppm (Singulett, 3X0,3 H); 1,5 ppm (Singulett, 880 H),  
1,05 ppm (Singulett, 2700 H)

#### 7. Aminoalkyliertes Polyisobutenylphenol

20 580 g eines gemäß Beispiel 2 hergestellten Polyisobutenylphenols werden in 580 g Xylol gelöst und in einem 2 l-Vierhalskolben vorgelegt. Man setzt 7 g Formaldehydlösung (37 %) zu und rührt 30 min. bei 90 °C. Dann gibt man 10 g Dimethylaminlösung (40 %) zu und kreist bei 160 °C Wasser aus. Anschließend wird die Lösung am  
25 Rotationsverdampfer bei 140 °C/5 mbar eingeengt. Man erhält 567,5 g einer hochviskosen Flüssigkeit.

Nach  $^1\text{H}$ -NMR (FT-NMR, 500 MHz, 16 Scans,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ist kein Polyisobutenylphenol mehr vorhanden.

30 Bei 3,6 ppm ( $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) und 2,28 ppm ( $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) sind neue Signale zu sehen, die einem N,N-Dimethyl-2-hydroxy-5-polyisobutenylbenzylamin entsprechen.

35

40

45

## Patentansprüche

## 1. Polymerzusammensetzung, enthaltend:

5

a) wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente, die ausgewählt ist unter mittelmolekularem, reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 5000 bis 80000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von wenigstens 50 Mol-%, Derivaten dieses mittelmolekularen, reaktiven Polyisobutens und Mischungen davon,

10

b) wenigstens ein von a) verschiedenes Polymer.

15

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente a) wenigstens ein Polyisobuten mit einem Gehalt an  $\alpha$ - und/oder  $\beta$ -ständigen Doppelbindungen von mindestens 60 Mol-%.

20 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente a) wenigstens ein Polyisobutenderivat, das erhältlich ist durch Umsetzung wenigstens eines Teils der in einem mittelmolekularen, reaktiven Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen in einer ein- oder mehrstufigen Funktionalisierung, die ausgewählt ist unter:

25

i) Umsetzung mit einer Verbindung, die wenigstens eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe aufweist in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt einer mit Polyisobuten alkylierten Verbindung,

30

ii) Umsetzung mit einer Peroxiverbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise epoxidierten Polyisobutens,

35

iii) Umsetzung mit einem Alken, das eine elektrophil substituierte Doppelbindung aufweist, in einer En-Reaktion,

iv) Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise hydroformylierten Polyisobutens,

40

45

## 29

- v) Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Thiogruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 5 vi) Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 10 vii) Umsetzung mit einem Halogen oder einem Halogenwasserstoff unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 15 viii) Umsetzung mit einem Boran und anschließende oxidative Spaltung unter Erhalt eines wenigstens teilweise hydroxylierten Polyisobutens, und
- 20 ix) Umsetzung mit  $\text{SO}_3$  oder einer zur Freisetzung von  $\text{SO}_3$  befähigten Verbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutens.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei man die in Schritt i) erhaltene Verbindung einer weiteren Funktionalisierung durch
- 25 Umsetzung mit wenigstens einem Aldehyd und wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminfunktion aufweist, unter Erhalt einer mit Polyisobuten alkylierten und zusätzlich wenigstens teilweise aminoalkylierten Verbindung unterzieht.
- 30
5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei man im Schritt iii) als Alken Maleinsäureanhydrid einsetzt und ein wenigstens teilweise mit Bernsteinsäureanhydridgruppen funktionalisiertes Polyisobuten erhält.
- 35
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei man das teilweise mit Bernsteinsäureanhydridgruppen funktionalisierte Polyisobuten einer weiteren Funktionalisierung unterzieht, die ausgewählt ist unter:
- 40
- α) Umsetzung mit wenigstens einem Amin unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen funktionalisierten Polyisobutens,

## 30

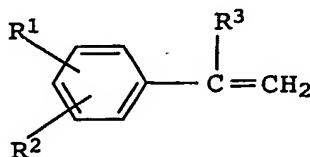
- β) Umsetzung mit wenigstens einem Alkohol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinestergruppen funktionalisierten Polyisobutens, und
- 5 γ) Umsetzung mit wenigstens einem Thiol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinthioestergruppen funktionalisierten Polyisobutens.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei man die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene einer weiteren Funktionalisierung unterzieht, die ausgewählt ist unter:
- 10 A) Umsetzung in Gegenwart eines Oxidationsmittels unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Carboxygruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 15 B) Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Alkoholgruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 20 C) Umsetzung mit Wasserstoff und Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin in Gegenwart eines Aminierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Amingruppen funktionalisierten Polyisobutens.
- 25 8. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei man das in Schritt ix) erhaltene, teilweise mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierte Polyisobuten einer Neutralisierung mit einer Base unterzieht.
- 30 9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente b) ausgewählt ist unter Elastomeren mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von höchstens 0 °C, bevorzugt höchstens -10 °C.
- 35 10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei das Elastomer ausgewählt ist unter: Acrylatkautschuken (ACM), chlorsulfoniertem Polyethylen (A-CSM), Copolymeren von Alkylacrylaten mit Ethylen (AEM), Polyester-Urethanen (AU), bromierten Butylkautschuken (BIIR), Polybutadien (BR), chlorierten Butylkautschuken (CIIR), chloriertem Polyethylen (CM), Epichlorhydrin (CO), Polychloropren (CR), sulfuriertem Polyethylen (CSM), Ethylenoxid-Epichlorhydrin-Copolymeren (ECO), Ethylen-Acrylnitril-Copolymeren (ENM), epoxidierten Naturkautschuken (ENR), Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren (EPDM), Ethylen-Propylen-Copolymeren (EPM), Polyether-Urethanen (EU), Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVM), Fluorkautschuken (FKM), Fluorsilicon-Kautschuken (FVMQ), Propylenoxid-Allylglycidyle-
- 40
- 45

## 31

ther-Copolymeren (GPO), Isobuten-Isopren-Copolymeren (IIR), Isoprenkautschuken (IR), Nitrilkautschuken (NBR), Naturkautschuk (NR), Thioplasten (OT), Styrol-Butadien-Kautschuken (SBR), Carboxygruppen-haltigen Acrylnitril-Butadien-Kautschuken (XNBR), Carboxygruppen-haltigen Styrol-Butadien-Kautschuken und Mischungen davon.

11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente b) ausgewählt ist unter Polymeren, die

I) wenigstens eine Styrolverbindung der Formel



worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, Hydroxy, Alkoxy oder Halogen stehen, R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl steht, und

II) gegebenenfalls wenigstens ein von I) verschiedenes, damit copolymerisierbares Monomer mit mindestens einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung,

einpolymerisiert enthalten.

12. Verfahren zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 beschrieben, bei dem man wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente a) und wenigstens ein davon verschiedenes Polymer b) innig miteinander in Kontakt bringt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Komponente a) wenigstens ein Polyisobutenderivat und die Komponente b) wenigstens ein Polymer umfasst, die jeweils wenigstens eine zur Reaktion miteinander befähigte komplementäre funktionelle Gruppe aufweisen und wobei das Inkontaktbringen unter Bedingungen erfolgt, unter denen zumindest ein Teil der funktionellen Gruppen reagiert.

14. Verfahren zur Herstellung eines Polyisobutenderivats durch Umsetzung wenigstens eines Teils der in einem mittelmolekularen, reaktiven Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen in



## 32

einer ein- oder mehrstufigen Funktionalisierung, die ausgewählt ist unter:

- 5 i) Umsetzung mit einer Verbindung, die wenigstens eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe aufweist in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt einer mit Polyisobuten alkylierten Verbindung, und gegebenenfalls Umsetzung in einer weiteren Funktionalisierung,
- 10 ii) Umsetzung mit einer Peroxiverbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise epoxidierten Polyisobutens,
- 15 iii) Umsetzung mit einem Alken, das eine elektrophil substituierte Doppelbindung aufweist, in einer En-Reaktion, und gegebenenfalls Umsetzung in einer weiteren Funktionalisierung,
- 20 iv) Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise hydroformylierten Polyisobutens und gegebenenfalls Umsetzung in einer weiteren Funktionalisierung,
- 25 v) Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol in Gegenwart eines Katalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Thiogruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 30 vi) Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens, und
- 35 vii) Umsetzung mit einem Halogen oder einem Halogenwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators oder elektromagnetischer Strahlung unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 40 viii) Umsetzung mit einem Boran und anschließende oxidative Spaltung unter Erhalt eines wenigstens teilweise hydroxylierten Polyisobutens, und

## 33

- ix) Umsetzung mit  $\text{SO}_3$  oder einer zur Freisetzung von  $\text{SO}_3$  befähigten Verbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutens.

5

15. Polyisobutenderivat, erhältlich durch ein Verfahren nach Anspruch 14.

10

15

20

25

30

35

40

45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. März 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/020822 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08L 23/20**,  
23/22

(74) Anwalt: **POHL, Michael**; Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09608

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. August 2002 (28.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 42 285.7 29. August 2001 (29.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE]; Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LANGE, Arno** [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE). **HÜFFER, Stefan** [DE/DE]; Bauernwiesenstrasse 21, 67063 Ludwigshafen (DE). **LANG, Gabriele** [DE/DE]; Eichendorffstr. 41, 68167 Mannheim (DE). **MACH, Helmut** [DE/DE]; Kaiserstrasse 43, 69115 Heidelberg (DE). **RATH, Hans, Peter** [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE). **SCHAUSS, Eckard** [DE/DE]; Kirchenstrasse 1, 67259 Heuchelheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 12. September 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMER COMPOSITION CONTAINING AT LEAST ONE MIDDLE MOLECULAR WEIGHT REACTIVE POLYISOBUTENE

(54) Bezeichnung: POLYMERZUSAMMENSETZUNG, ENTHALTEND WENIGSTENS EIN MITTELMOLEKULARES REAKTIVES POLYISOBUTEN

(57) Abstract: The invention relates to a polymer composition containing at component that contains at least one polyisobutene based on one middle molecular weight polyisobutene and at least another polymer different therefrom.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Polyisobuten-haltige-Komponente auf Basis eines mittelmolekularen reaktiven polyisobutens und wenigstens einem weiteren, davon verschiedenen Polymer.

WO 03/020822 A3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09608

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08L23/20 C08L23/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 27172 A (BASF AG ; RATH HANS PETER (DE)) 19 April 2001 (2001-04-19)	1-3, 5, 8-15
Y	the whole document	4, 6, 7
X	EP 0 807 641 A (BASF AG) 19 November 1997 (1997-11-19) cited in the application the whole document	1, 9-12
Y	EP 0 849 282 A (CIBA GEIGY AG) 24 June 1998 (1998-06-24) page 9, line 13	4, 6, 7
Y	DE 19 20 187 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 13 November 1969 (1969-11-13) the whole document	4, 6, 7
	--- -/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March 2003

Date of mailing of the international search report

26/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Golde, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09608

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 20053 A (GEISSLER BERNHARD ; MELDER JOHANN PETER (DE); TROETSCH SCHALLER IRE) 14 May 1998 (1998-05-14) the whole document ---	1-15
E	WO 02 092645 A (BASF AG ; BERG THOMAS (DE); FISCHER KLAUS (DE); MACH HELMUT (DE); H) 21 November 2002 (2002-11-21) the whole document -----	1-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09608

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0127172	A	19-04-2001	DE	19948947 A1	12-04-2001
			AU	1271501 A	23-04-2001
			CN	1378566 T	06-11-2002
			WO	0127172 A1	19-04-2001
			EP	1240216 A1	18-09-2002
			HU	0203150 A2	28-12-2002
EP 0807641	A	19-11-1997	DE	19619267 A1	20-11-1997
			AT	204305 T	15-09-2001
			DE	59704270 D1	20-09-2001
			EP	0807641 A2	19-11-1997
			ES	2162153 T3	16-12-2001
			US	5910550 A	08-06-1999
EP 0849282	A	24-06-1998	EP	0849282 A2	24-06-1998
			JP	10182733 A	07-07-1998
			US	6127327 A	03-10-2000
DE 1920187	A	13-11-1969	DE	1920187 A1	13-11-1969
			GB	1194286 A	10-06-1970
			NL	6902357 A	28-10-1969
WO 9820053	A	14-05-1998	DE	19645430 A1	07-05-1998
			AT	201420 T	15-06-2001
			AU	747797 B2	23-05-2002
			AU	7001898 A	29-05-1998
			BR	9712737 A	19-10-1999
			CZ	9901533 A3	15-09-1999
			DE	59703618 D1	28-06-2001
			DK	935620 T3	06-08-2001
			WO	9820053 A1	14-05-1998
			EP	0935620 A1	18-08-1999
			ES	2158601 T3	01-09-2001
			GR	3035947 T3	31-08-2001
			HU	9904283 A2	28-04-2000
			JP	2001503464 T	13-03-2001
			KR	2000053025 A	25-08-2000
			NO	992141 A	04-05-1999
			NZ	335418 A	22-12-2000
			PL	333069 A1	08-11-1999
			PT	935620 T	28-09-2001
			SK	56399 A3	14-02-2000
			TR	9900973 T2	21-07-1999
			US	6133209 A	17-10-2000
WO 02092645	A	21-11-2002	DE	10123553 A1	21-11-2002
			WO	02092645 A1	21-11-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08L23/20 C08L23/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 27172 A (BASF AG ; RATH HANS PETER (DE)) 19. April 2001 (2001-04-19)	1-3, 5, 8-15
Y	das ganze Dokument	4, 6, 7
X	EP 0 807 641 A (BASF AG) 19. November 1997 (1997-11-19) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1, 9-12
Y	EP 0 849 282 A (CIBA GEIGY AG) 24. Juni 1998 (1998-06-24) Seite 9, Zeile 13	4, 6, 7
Y	DE 19 20 187 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 13. November 1969 (1969-11-13) das ganze Dokument	4, 6, 7
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. März 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/03/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Golde, L

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 20053 A (GEISSLER BERNHARD ;MELDER JOHANN PETER (DE); TROETSCH SCHALLER IRE) 14. Mai 1998 (1998-05-14) das ganze Dokument ---	1-15
E	WO 02 092645 A (BASF AG ;BERG THOMAS (DE); FISCHER KLAUS (DE); MACH HELMUT (DE); H) 21. November 2002 (2002-11-21) das ganze Dokument -----	1-15



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09608

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0127172	A	19-04-2001	DE	19948947 A1	12-04-2001
			AU	1271501 A	23-04-2001
			CN	1378566 T	06-11-2002
			WO	0127172 A1	19-04-2001
			EP	1240216 A1	18-09-2002
			HU	0203150 A2	28-12-2002
EP 0807641	A	19-11-1997	DE	19619267 A1	20-11-1997
			AT	204305 T	15-09-2001
			DE	59704270 D1	20-09-2001
			EP	0807641 A2	19-11-1997
			ES	2162153 T3	16-12-2001
			US	5910550 A	08-06-1999
EP 0849282	A	24-06-1998	EP	0849282 A2	24-06-1998
			JP	10182733 A	07-07-1998
			US	6127327 A	03-10-2000
DE 1920187	A	13-11-1969	DE	1920187 A1	13-11-1969
			GB	1194286 A	10-06-1970
			NL	6902357 A	28-10-1969
WO 9820053	A	14-05-1998	DE	19645430 A1	07-05-1998
			AT	201420 T	15-06-2001
			AU	747797 B2	23-05-2002
			AU	7001898 A	29-05-1998
			BR	9712737 A	19-10-1999
			CZ	9901533 A3	15-09-1999
			DE	59703618 D1	28-06-2001
			DK	935620 T3	06-08-2001
			WO	9820053 A1	14-05-1998
			EP	0935620 A1	18-08-1999
			ES	2158601 T3	01-09-2001
			GR	3035947 T3	31-08-2001
			HU	9904283 A2	28-04-2000
			JP	2001503464 T	13-03-2001
			KR	2000053025 A	25-08-2000
			NO	992141 A	04-05-1999
			NZ	335418 A	22-12-2000
			PL	333069 A1	08-11-1999
			PT	935620 T	28-09-2001
			SK	56399 A3	14-02-2000
			TR	9900973 T2	21-07-1999
			US	6133209 A	17-10-2000
WO 02092645	A	21-11-2002	DE	10123553 A1	21-11-2002
			WO	02092645 A1	21-11-2002